

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AC

(11)Publication number : 10-334730
 (43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.CI. H01B 1/12
 C08G 61/02
 H01M 10/40

(21)Application number : 09-221467 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK
 (22)Date of filing : 18.08.1997 (72)Inventor : TAKEUCHI MASATAKA
 UCHIJIYOU SHIYUUICHI
 OKUBO TAKASHI

(30)Priority
 Priority number : 09 86717 Priority date : 04.04.1997 Priority country : JP

(54) ORGANIC ELECTROLYTE AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stable, high-performance, inexpensive electrolyte minimized in impurity and easy to manufacture and handle to provide a long-lived, highly reliable, and high-performance nonaqueous battery by adding an alumina fine particle having a high specific surface area of a specified value or more and a low water content of a specified value or less to an organic electrolyte.

SOLUTION: This organic electrolyte comprises at least one each of alumina fine particles, organic solvents and electrolytic salts. The alumina particle has a BET specific surface area of 10 m²/g or more, a maximum diameter of 5 µm or less, and a water content (Karl Fischer titration value) of 3000 ppm or less, and its addition amount is set to 0.05–30 wt.% of the whole electrolyte. The electrolyte preferably has a viscosity of 2000 cPs (shear rate of 20–400 s⁻¹) or less at room temperature, a moisture value of 200 ppm or less, and a free acid quantity (neutralization titration value) of 100 ppm or less. An organic solvent is formed of cyclic and/or chain carbonates, and the electrolyte is preferably formed of an alkali metal salt, quaternary ammonium salt, or transition metal salt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-334730

(43)公開日 平成10年(1998)12月18日

(51)Int.Cl.⁶

H 01 B 1/12
C 08 G 61/02
H 01 M 10/40

識別記号

F I

H 01 B 1/12
C 08 G 61/02
H 01 M 10/40

Z
A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-221467

(22)出願日 平成9年(1997)8月18日

(31)優先権主張番号 特願平9-86717

(32)優先日 平9(1997)4月4日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 武内 正隆

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 内條 秀一

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 大久保 隆

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 矢口 平

(54)【発明の名称】 有機電解液及びその用途

(57)【要約】

【課題】 不純物が少なく、製造、取扱いが簡便で、安定で高性能、低成本な電気化学素子用有機電解液の提供。長寿命で信頼性に優れた高性能な非水電池を得ること。

【解決手段】 高比表面積で低含水量の特定のアルミナ微粒子を添加した電気化学素子用有機電解液。該有機電解液を用いた非水電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種のアルミナ系微粒子、少なくとも一種の有機溶媒、少なくとも一種の電解質塩を含む有機電解液であって、アルミナ系微粒子がBET比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最大径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、含水量(カールフィッシャー滴定値)が 3000 ppm 以下であり、その添加量が電解液全体の $0.05\sim30\text{ wt\%}$ である有機電解液。

【請求項2】 電解液の粘度が室温で 2000 c p s (すり速度 $20\sim400\text{ s}^{-1}$)以下で、電解液の水分値(カールフィッシャー滴定値)が 200 ppm 以下で、電解液の遊離酸量(中和滴定値)が 100 ppm 以下である請求項1記載の有機電解液。

【請求項3】 アルミナ系微粒子が $600\sim1200^\circ\text{C}$ で熱処理されたγ-アルミナであることを特徴とする請求項1または2記載の有機電解液。

【請求項4】 アルミナ系微粒子が $600\sim1200^\circ\text{C}$ で熱処理されたアルカリ金属/アルミニウム複合酸化物であることを特徴とする請求項1または2記載の有機電解液。

【請求項5】 アルミナ系微粒子が結晶粒子径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の一次粒子の凝集体であって、該凝集体の大きさが $0.01\sim5\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の有機電解液。

【請求項6】 電解質塩がアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、または遷移金属塩から選ばれた少なくとも一種である請求項1~5のいずれかに記載の有機電解液。

【請求項7】 少なくとも一種の電解質塩が LiPF_6 、 LiBF_4 及び/または $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ であることを特徴とする請求項6記載の有機電解液。

【請求項8】 少なくとも一種の有機溶媒が環状及び/または鎖状炭酸エステル類であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の有機電解液。

【請求項9】 請求項1~8記載の少なくとも一種の有機電解液を用いることを特徴とする電池。

【請求項10】 負極活性物質としてリチウム、リチウム合金、またはリチウムイオンを吸収放出できる炭素素材、無機酸化物もしくは無機カルコゲナイトから選ばれる少なくとも一つの材料を用いることを特徴とする請求項9記載のリチウム系二次電池。

【請求項11】 正極活性物質として導電性高分子、金属酸化物、金属硫化物及び/または炭素材料からなる材料を用いることを特徴とする請求項10記載のリチウム系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高比表面積で低含水量のアルミナ系微粒子を含む有機電解液及び該有機電解液を用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 小型電池の中でリチウム一次電池やリチウム(イオン)二次電池はその高エネルギー密度という特徴から最近急速に小型携帯機器に搭載され、急激な伸びを示している。例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 MoS_2 等の金属酸化物、金属硫化物を正極に用い、リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸収放出できる炭素材料や無機化合物を負極に用いたリチウム二次電池が多く研究されている。「ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ(J. Electrochem. Soc.)」、第138巻(No. 3)、665頁、1991年には、 MnO_2 あるいは NiO_2 を正極とする電池が報告されている。これらリチウム一次電池やリチウム(イオン)二次電池の正負極以外の重要な構成要素としては有機電解液及びセバレータが挙げられる。

【0003】 セバレータにはポリオレフィン不織布やポリオレフィン製マイクロポーラスフィルムという多孔性フィルムが用いられている。セバレータの機能としては正極、負極を電子的に隔離し短絡させないことと、正、負極間に介在する有機電解液中のイオン移動を妨げないことが要求されている。また前述した機能を有していればできるだけ薄い方が、電池全体のエネルギー密度が大きくなり好ましい。これら機能を持たせるため現在のセバレータとしては多孔性の薄膜フィルムが用いられている。

【0004】 有機電解液は LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_2 等のフッ素系リチウム塩を各種有機溶媒に溶解し、水分 30 ppm 以下、その他無機不純物 1 ppm 以下の脱水精製した状態で用いられている。有機電解液に用いられている有機溶媒としては、高誘電率、高粘性のプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ヤープチルラクトン(ヤーブル)等の環状炭酸エステル類またはラクトン類と低粘性のジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)等の鎖状炭酸エステル類または1,2-ジメトキシエタン(DME)、ジグライム(DG)、ジオキソラン(DOX)等のエーテル等の混合溶媒が用いられている。特にこの中で最近上市され、高エネルギー密度二次電池として今後大きな伸びが期待されている Li イオン電池には、EC+DECまたはEC+DMC混合溶媒が黒鉛系負極、金属酸化物系正極に対する安定性に優れ、また分解電圧が高いという利点から主に用いられている。しかしながらECは室温で固体である為低温特性に問題があり、またDECやDMCは蒸気圧が高く、電池作製工程上の問題や高温特性に問題がある。またPCは使用温度範囲が広いが、黒鉛系負極やLi負極との反応性が高い為、単独では使用できないという問題がある。

【0005】 電解質塩としては、フッ素系アニオンを有する有機溶媒である。フッ素系アニオンとしては、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 CF_3SO_2^- 等の陰イオンを有するリチウム塩が用いられる。また、陽イオンとしては、アルカリ金属イオンであるリチウムイオンが用いられる。これらの電解質塩は、有機溶媒中に溶解して電解液となる。また、電解質塩の濃度は、電池の性能に大きく影響する。濃度が高すぎると、電解液の粘度が高まり、電池の充放電性能が悪くなる。一方で、濃度が低すぎると、電解液中のイオン移動が不足し、電池の性能が低下する。また、電解質塩の種類によっては、電解液の安定性や安全性が異なる場合がある。

【0006】 電解質塩としては、フッ素系アニオンを有する有機溶媒である。フッ素系アニオンとしては、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 CF_3SO_2^- 等の陰イオンを有するリチウム塩が用いられる。また、陽イオンとしては、アルカリ金属イオンであるリチウムイオンが用いられる。これらの電解質塩は、有機溶媒中に溶解して電解液となる。また、電解質塩の濃度は、電池の性能に大きく影響する。濃度が高すぎると、電解液の粘度が高まり、電池の充放電性能が悪くなる。一方で、濃度が低すぎると、電解液中のイオン移動が不足し、電池の性能が低下する。また、電解質塩の種類によっては、電解液の安定性や安全性が異なる場合がある。

するリチウム塩が有機溶媒中の解離度が大きく、高イオン伝導度となること、また電気化学的安定性が良好であるという理由から好んで用いられており、LiPF₆は特性的に特に優れている。しかしながらこれらのフッ素系リチウム塩は合成時に強酸であるHF及びその誘導体を生成し、残存しており、電解液中に不純物として放送出する。また、熱や水に対して不安定で、分解しHF及びその誘導体が生成する。HF及びその誘導体はLiや炭素材料負極、酸化物正極と反応し、LiF被膜や水素ガスを発生する為、電池の劣化を引き起こすばかりでなく、他の溶媒や封止材料等の有機高分子材料を劣化させ、また電池缶等の金属材料を腐食する。従って、当該業者は電解液製造中のHF発生の防止、調製後の保管方法等に多大な労力を払っている。

【0006】一方、これら電解液は流動性、揮発性を有しているため、電池として応用する場合、漏液や液がれ等の問題があり、それらを解決するためや、また前述した取扱い性を改善するために、電解液の高分子化またはゲル化が最近活発に行なわれているが、イオン伝導度等の特性でまだ電解液を越えるものは得られていない。特開平3-98263号公報には有機電解液にシリカやアルミナ、チタニア等の粉末状の不活性で非電導性固体を多量に添加し、流動性をなくすことにより、前記電解液の問題点を解決する試みがなされているが、電解液中の水分等の不純物除去については何等検討はなされていない。1997年3月電気化学協会春季年会（神奈川大学）1A21には、LiClO₄系有機電解液にα-アルミナを多量に添加した場合の物性が報告されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、不純物が少なく、製造、取扱いが簡便で、安定で高性能、低コストな電気化学素子用有機電解液を提供することを目的とする。また、長寿命で信頼性に優れた高性能な非水電池を得ることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討した結果、有機電解液に高比表面積で低含水量の特定のアルミナ微粒子を添加することにより、電解液中の不純物を低減でき安定性向上できることを見出した。また、該電解液を用いた電気化学素子内の不純物も吸着できることを見出した。また、特にアルミナ表面とアニオンとの相互作用により、電解液中のカチオン移動度を向上させることができることを見出した。

【0009】即ち本発明は

(1) 少なくとも一種のアルミナ系微粒子、少なくとも一種の有機溶媒、少なくとも一種の電解質塩を含む有機電解液であって、アルミナ系微粒子がBET比表面積10m²/g以上、最大径が5μm以下、含水量(カールフィッシャー滴定値)が3000ppm以下であり、その添加量が電解液全体の0.05~30wt%である有機

電解液。

(2) 電解液の粘度が室温で2000cps(ずり速度20~400s⁻¹)以下で、電解液の水分値(カールフィッシャー滴定値)が200ppm以下で、電解液の遊離酸量(中和滴定値)が100ppm以下である前記

(1)記載の有機電解液。

【0010】(3) アルミナ系微粒子が600~1200°Cで熱処理されたアーチアルミナであることを特徴とする前記(1)または(2)記載の有機電解液。

(4) アルミナ系微粒子が600~1200°Cで熱処理されたアルカリ金属/アルミニウム複合酸化物であることを特徴とする前記(1)または(2)記載の有機電解液。

(5) アルミナ系微粒子が結晶粒子径0.1μm以下の一次粒子の凝集体であって、該凝集体の大きさが0.01~5μmであることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の有機電解液。

【0011】(6) 電解質塩がアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、または遷移金属塩から選ばれた少なくとも一種である前記(1)~(5)のいずれかに記載の有機電解液。

(7) 少なくとも一種の電解質塩がLiPF₆及び/またはLiBF₄及び/またはLiN(CF₃SO₂)₂であることを特徴とする前記(6)記載の有機電解液。

(8) 少なくとも一種の有機溶媒が環状及び/または鎖状炭酸エステル類であることを特徴とする前記(1)~(7)のいずれかに記載の有機電解液。

【0012】(9) 前記(1)~(8)記載の少なくとも一種の有機電解液を用いることを特徴とする電池。

(10) 負極活性物質としてリチウム、リチウム合金、またはリチウムイオンを吸収放出できる炭素材料、無機酸化物もしくは無機カルコゲナイトから選ばれる少なくとも一つの材料を用いることを特徴とする前記(9)記載のリチウム系二次電池。

(11) 正極活性物質として導電性高分子、金属酸化物、金属硫化物及び/または炭素材料からなる材料を用いることを特徴とする前記(10)記載のリチウム系二次電池。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【1】有機電解液

本発明の有機電解液は、少なくとも一種のアルミナ系微粒子、少なくとも一種の有機溶媒、少なくとも一種の電解質塩を含む。以下各成分について説明する。

(1-a) 有機溶媒

本発明の有機電解液に用いる有機溶媒としては、電解質塩の溶解性が高く、使用する電気化学素子に悪影響を与えないものが良い。即ち、誘電率が大きく、電気化学的安定範囲が広い化合物が適している。そのような溶媒と

しては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ビスマトキシエチルカーボネート、エチルメトキシエチルカーボネート等の環状および／または鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、1, 2-ジメトキシエタン等の環状および／または鎖状エーテル類、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のオリゴエーテル類、アーブチルラクトン等のラクトン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリル等の脂肪族および／または芳香族ニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルビロリドン、N-ビニルビロリドン等の含窒素化合物、スルホラン等の硫黄化合物、リン酸エステル類等が挙げられる。この中で、カーボネート類、エーテル類、オリゴエーテル類、ラクトン類が好ましく、カーボネート類が特に好ましい。

【0014】(1-b) 電解質塩

本発明の有機電解液に用いる電解質塩の複合比は、溶媒の重量に対し、1～50重量%が好ましく、5～30重量%が特に好ましい。複合に用いる電解質塩が50重量%以上の比率で存在すると、溶解しにくく、また粘度が増大し、イオンの移動が大きく阻害され、逆に1重量%以下の比率では、イオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が小さくなる。

【0015】複合に用いる電解質塩の種類は特に限定されるものではなく、電池等の電気化学素子でキャリアーとしているイオンを含んだ電解質塩を用いればよいが、有機電解液中の解離定数が大きいことが望ましく、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₃)₂、LiPF₆、LiClO₄、LiI、LiBF₄、LiSCN、LiAsF₆、NaCF₃SO₃、NaPF₆、NaClO₄、NaI、NaBF₄、NaAsF₆、KCF₃SO₃、KPF₆、KI等のアルカリ金属塩、(CH₃)₄NBF₄等の4級アンモニウム塩、(CH₃)₄PBF₆等の4級ホスホニウム塩、AgClO₄等の遷移金属塩が推奨される。

【0016】本発明の電池に用いる負極活物質としては、後述のように、アルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料のようなアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位のものを用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。従って、かかる負極を用い、アルカリ金属イオンをキャリアーとする電池に用いる場合の高分子固体電解質中の電解質としてはアルカリ金属塩が必要となる。このアルカリ金属塩の種類としては、例えば、LiCF₃SO₃、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiSCN、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₃)₂、NaCF₃SO₃、LiI、NaPF₆、NaClO₄、NaI、NaBF₄、NaAsF₆、KCF₃SO₃、KPF₆、KI等

を挙げることができる。負極の中で、アルカリ金属としては、リチウムまたはリチウム合金を用いた場合が、高電圧、高容量である点から最も好ましく、従って電解質塩もリチウム塩が用いられる。その中で、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiBF₄、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₃)₂等のフッ素系アニオンを含むものが高解離度、高イオン伝導度、電気化学的安定領域が広いという点で好ましく、LiPF₆が特に好ましい。

【0017】(1-c) アルミナ系微粒子

10 本発明の有機電解液にはアルミナ系微粒子が添加されていることを特徴とする。アルミナ系微粒子の表面は特に電解液中のアニオンとの親和性が高く、イオン伝導度、特にカチオンの束縛を減少させることによりカチオンの移動度を向上させることができるので、できるだけ比表面積が高く、表面の吸着水を除去した状態で使用することが好ましい。また添加されるアルミナ系微粒子を高比表面積で吸着水が低減された表面活性の高いものとすることにより、電解液内のみではなく、電気化学素子内の不純物、特にリチウム電池等の非水系で用いる場合には水分や遊離酸を非常によく吸着することができ、封止材料や他の電池材料の劣化を低減することに大きな効果を発揮でき、結果として電池の寿命を改善できる。

【0018】無機微粒子の中でアルミナ系微粒子はシリカ、チタニア、マグネシア等に比べ、リチウムとの反応性が小さく、アニオンとの相互作用が大きく、また触媒活性もなく、電気化学的安定性も良好で非電子伝導性である為、本発明の有機電解液に添加する微粒子としては最も適している。

【0019】またアルミナ系微粒子表面は特にフッ素系

30 化合物との親和性が高いため、LiPF₆等のLiイオン電池に使用されるフッ素系アニオンがアルミナ系微粒子表面に特異的に吸着することにより、リチウムカチオンが動きやすくなり、結果として系内のカチオン輸率を向上させることができ、電池の電流特性を改善できる。またLiイオン電池等のLi電池にはその解離度が高く、高イオン伝導度となるLiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₃)₂等のフッ素系電解質塩が好んで用いられているが、これらは電解液中で分解しやすく、遊離酸としてHFが多量に放出され、電極や電解液、各種高分子、金属を劣化させる。一方、本発明のアルミナ系微粒子が添加された有機電解液では、HFは殆ど検出されず、他の電池構成材料の寿命が向上する。

【0020】本発明のアルミナ系微粒子の具体例としては、固相法、気相法等の種々の製法で得られるα、β、γ型Al₂O₃微粒子や、これらとLi⁺等の各種無機物とを反応させたLiAlO₂等のアルミナ系複合酸化物微粒子が挙げられる。この中で比表面積が大きく、表面活性の大きいデグサ社製の商品名アルミニウムオキサイド-C、昭和電工製UA-5805等のγ型Al₂O₃微粒子やLiAlO₂が、本発明の有機電解液には適

している。

【0021】電解液のイオン伝導性、イオン移動度を増加させ、さらに不純物の吸着を行うという目的で、アルミナ系微粒子の比表面積はできるだけ大きいことが好ましく、BET法で $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが用いられ、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが用いられる。また、大きさは小さい方が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より望ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが用いられる。また、形状としては球形、卵形、立方体状、直方体状、円筒ないし棒状等の種々の形状のものを用いることができる。但し、電解液の不純物除去効率、イオン伝導度等の観点から、アルミナ系微粒子は結晶粒子が凝集した二次粒子構造をもつものが好ましく、結晶粒子径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下で凝集体の大きさが $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ のものが特に好ましい。

【0022】アルミナ系微粒子の添加量は多すぎると有機電解液の粘度を上昇させ、またイオン伝導性を低下させるという問題を生じる。従って好ましい添加量としては、有機電解液に対して $0.05 \sim 30\text{ wt\%}$ 以下であり、 0.5 から 20 wt\% の範囲が特に好ましい。

【0023】本発明のアルミナ系微粒子は有機電解液に添加する前に熱処理されることが好ましい。熱処理することにより、アルミナ系微粒子の表面吸着水を低減し、他材料に拡散する遊離水分を抑えるばかりでなく、逆に他材料の不純物を吸着することができ、系内の安定性を向上できる。また、適度に熱処理することにより、部分的な焼結を引き起こし、二次粒子化にも効果がある。熱処理の温度、時間は用いるアルミナ系微粒子の形状や種類によって異なるが、 $200 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で2時間～300時間程度行えば良く、温度としては $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲が特に好ましい。熱処理温度はできるだけ高い方が好ましいが、 1200°C を越えると、アルミナ系微粒子の焼結が進み、また表面の活性も低下するので好ましくない。また、熱処理時の雰囲気は減圧、空気中、不活性雰囲気中と特に限定されないが、熱処理後は水分の再吸着等を防止する為、露点 -30°C 以下の雰囲気で取扱うことが必要で、露点 -50°C 以下が特に好ましい。このようにして熱処理したアルミナ系微粒子の含水量をカールフィッシャー法で定量した場合、 300 ppm 以下の値になることが必要である。

【0024】(1-d) 電解液の含水量等

上記熱処理したアルミナ系微粒子を用いることにより、本発明の有機電解液の含水量が 200 ppm 以下(カールフィッシャー滴定値)で、遊離酸量が 100 ppm 以下(中和滴定値)となり、好ましくは含水量が 50 ppm 以下(カールフィッシャー滴定値)で、遊離酸量が 30 ppm 以下(中和滴定値)となり、Liイオン電池等の非水系電池に好適な電解液とすることができます。

【0025】また、本発明のアルミナ系微粒子が添加された有機電解液の粘度は低くなるように調製する。電気

化学素子の他の構成成分は、電気化学反応を効率的に行なう為に、電極、セバレータ等一般的に多孔質で微孔性のものが多く用いられ、電解液の粘度が高過ぎると、それらへの含浸、複合を行ないにくくなり好ましくない。また、イオンの移動度も一般的には低下する傾向にある。したがって本発明の有機電解液の粘度は室温で 2000 c p s 以下(回転粘度計でのずり速度が $20 \sim 40\text{ s}^{-1}$ の場合)が好ましく、 1000 c p s 以下がさらに好ましく、 500 c p s 以下がさらに好ましい。

【0026】[2] 電池

本発明の有機電解液を電池に応用了した場合、本有機電解液の不純物が少なく、イオン移動も速いため、サイクル寿命が長く、取り出し電流が大きく、安全性及び信頼性が高い電池が得られる。また、アルミナ系微粒子の不純物吸着能が高いため、電解液製造や電気化学素子製造時の雰囲気や工程管理が簡便になり、コスト的に有利となる。本発明の電池は、電解液に本発明の有機電解液を使用すること以外は、既知の方法により製造することができる。以下にその構成要素について説明する。

20 (2-a) 負極

本発明の電池はリチウム、リチウム合金、炭素材料、導電性高分子、金属酸化物や金属カルコゲナイトのようなアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位のものを用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような負極活物質の中では、リチウム金属あるいはリチウム／アルミニウム合金、リチウム／鉛合金、リチウム／アンチモン合金等のリチウム合金類が最も低酸化還元電位であるため特に好ましい。また、炭素材料もLiイオンを吸蔵した場合低酸化還元電位となり、しかも安定、安全であるという点で特に好ましい。Liイオンを吸蔵放出できる炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチ系炭素、ポリアセン、C₆₀、C₇₀等のフラーレン類等が挙げられる。

【0027】(2-b) 正極
30 本発明の電池の構成において、正極に金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子あるいは炭素材料のような高酸化還元電位の電極活物質(正極活物質)を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような電極活物質の中では、充填密度が高くなり、体積容量密度が高くなるという点では、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン等の金属酸化物、硫化モリブデン、硫化チタン、硫化バナジウム等の金属硫化物が好ましく、特に酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト等が高容量、高電圧という点から好ましい。

【0028】この場合の金属酸化物や金属硫化物を製造する方法は特に限定されず、例えば、「電気化学、第22巻、574頁、1954年」に記載されているような、一般的な電解法や加熱法によって製造される。ま

た、これらを電極活物質としてリチウム電池に使用する場合、電池の製造時に、例えば、 Li_xCoO_2 や Li_xMnO_2 等の形で Li 元素を金属酸化物あるいは金属硫化物に挿入（複合）した状態で用いるのが好ましい。このように Li 元素を挿入する方法は特に限定されず、例えば、電気化学的に Li^+ イオンを挿入する方法や、米国特許第4357215号に記載されているように、 Li_xCO_2 等の塩と金属酸化物を混合、加熱処理することによって実施できる。

【0029】また柔軟で、薄膜にし易いという点では、導電性高分子が好ましい。導電性高分子の例としては、ポリアニリン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリバラフェニレン及びその誘導体、ポリビロール及びその誘導体、ポリチエニレン及びその誘導体、ポリビリジンジイル及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体、ポリフリレン及びその誘導体、ポリセレノフェン及びその誘導体、ポリバラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテニレンビニレン、ポリセレノフェンビニレン、ポリビリジンジイルビニレン等のポリアリーレンビニレン及びそれらの誘導体等が挙げられる。中でも有機溶媒に可溶性のアニリン誘導体の重合体が特に好ましい。また、炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、フッ化黒鉛、ピッチ系炭素、ポリアセン等が挙げられる。

【0030】(2-c) 集電体

集電体は電子伝導性で電気化学的に耐食性があり、できるだけ比表面積の大きい材料を用いることが好ましい。例えば、各種金属及びその焼結体、電子伝導性高分子、カーボンシート等を挙げることができる。

【0031】

【作用】本発明の有機電解液は、電解質塩、有機溶媒、アルミナ系微粒子を含み、高イオン伝導度でカチオン移動性が良好であり、電池等の各種電気化学素子の電流特性やサイクル特性を向上することができる。さらに、本発明の有機電解液は熱処理された低水分で表面活性が高く、高比表面積のアルミナ系微粒子が添加されることにより、不純物が少なく、また他材料の不純物の吸着能力が高い為、安定性に優れており、電池等の電気化学素子の寿命を向上することができる。さらに本発明では、該有機電解液を用いることにより、高寿命で取り出し電流の大きい、安全で信頼性があり、加工性に優れた電池を得ることができる。また、本発明の有機電解液は非水系であるため、低酸化還元電位の負極及び／または高酸化還元電位の正極と組合せることができ、出力電圧が高く、高エネルギー密度の非水一次または二次電池が得られる。

【0032】

【実施例】以下に本発明について代表的な例を示しさらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単な

る例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

【0033】[実施例1]

<アルミナ系微粒子熱処理>昭和電工製高純度アルミナ UA5805（結晶粒子径0.03 μm、平均二次粒子径1.8 μm、BET比表面積80 m²/g）を大気中、電気炉で1000°Cで5時間加熱後、高温の状態で露点-60°Cのアルゴン雰囲気グローブボックスに入れ、室温まで空冷した。このUA5805の含水量

10 をカールフィッシャー水分測定装置で測定したところ、600 ppm であった。また熱処理後のBET比表面積は75 m²/gとやや焼結が起こっていた。

【0034】[実施例2] 実施例1で調製した熱処理UA5805 0.33g、ジエチルカーボネート（DEC）4.0 g、エチレンカーボネート（EC）2.0 g、 LiPF_6 （橋本化成製電池グレード）0.60gをアルゴン雰囲気中、室温でよく混合し、電解液を調製した。この電解液の含水量（カールフィッシャー法）は20 ppm であり、遊離酸（HF換算）は20 ppm 以下であった（中和滴定法）。この電解液の25°C、-10°Cでのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 6.0×10^{-3} 、 1.5×10^{-3} S/cm であった。また、回転粘度計での粘度は室温（25°C）で40 cps (380 s⁻¹) であった。

【0035】[実施例3]

<アルミナ系微粒子熱処理>日本エアロジル製アルミニウムオキサイドC（結晶粒子径0.013 μm、平均二次粒子径約0.1 μm（SEM観察）、BET比表面積100 m²/g）を大気中、電気炉で1000°Cで5時間加熱後、高温の状態で露点-60°Cのアルゴン雰囲気グローブボックスに入れ、室温まで空冷した。このアルミニウムオキサイドCの含水量をカールフィッシャー水分測定装置で測定したところ、700 ppm であった。また、熱処理後のBET比表面積は85 m²/gとやや焼結が起こっていた。

【0036】[実施例4] アルミナ系微粒子としてUA5805の代りに実施例3で熱処理したアルミニウムオキサイドCを0.33g 添加した以外は実施例2と同様にして、有機電解液を調製した。この電解液の含水量（カールフィッシャー法）は15 ppm であった。遊離酸（HF換算）は20 ppm 以下であった（中和滴定法）。この電解液の25°C、-10°Cでのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 6.4×10^{-3} 、 1.6×10^{-3} S/cm であった。また、回転粘度計での粘度は室温（25°C）で48 cps (380 s⁻¹) であった。

【0037】[実施例5] LiPF_6 に代えて橋本化成製電池グレード LiBF_4 0.50g 用いた以外は実施例4と同様にして、有機電解液を得た。この電解液の含水量（カールフィッシャー法）は25 ppm であった。遊離酸（HF換算）は20 ppm 以下であった（中和滴定法）。

この電解液の25°C、-10°Cでのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 3.8×10^{-3} 、 $0.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、回転粘度計での粘度は室温(25°C) 43 c p s (380 s^{-1}) であった。

【0038】[実施例6] 実施例3で調製した熱処理アルミニウムオキサイドC 0.33 g、プロピレンカーボネート(PC) 3.0 g、 γ -ブチルラクトン(γ -BL) 3.0 g、橋本化成製精製テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート(TEAB) 0.80 gをアルゴン雰囲気中、室温でよく混合し、電解液を調製した。この電解液の含水量(カールフィッシャー法)は70 ppmであった。遊離酸(HF換算)は20 ppm以下であった(中和滴定法)。この電解液の25°C、-10°Cでのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 12.0×10^{-3} 、 $3.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、回転粘度計での粘度は室温(25°C)で120 c p s (380 s^{-1}) であった。

【0039】[実施例7]

<アルミナ系微粒子熱処理>昭和電工製高純度 γ -アルミナ UA5605(結晶粒子径0.05 μm、平均二次粒子径1.8 μm、BET比表面積60 m²/g)を大気中、電気炉で700°Cで5時間加熱後、高温の状態で露点-60°Cのアルゴン雰囲気グローブボックス内に入れ、室温まで空冷した。このUA5605の含水量をカールフィッシャー水分測定装置で測定したところ、600 ppmであった。また熱処理後のBET比表面積の変化はなかった。

【0040】[実施例8] 実施例7で調製した熱処理UA5605 0.66 g、ジメチルカーボネート(DMC) 2.0 g、DEC 2.0 g、EC 2.0 g、橋本化成製LiPF₆ 0.60 gをアルゴン雰囲気中、室温でよく混合し、電解液を調製した。この電解液の含水量(カールフィッシャー法)は25 ppmであった。遊離酸(HF換算)は20 ppm以下であった(中和滴定法)。この電解液の25°C、-10°Cでのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 6.3×10^{-3} 、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、回転粘度計での粘度は室温(25°C)で30 c p s (380 s^{-1}) であった。

【0041】[実施例9]

<コバルト酸リチウム正極の製造>11 gのLi₂CO₃と24 gのCo₃O₄を良く混合し、酸素雰囲気下、800°Cで24時間加熱後、粉碎することによりLi₂CoO₂粉末を得た。このLi₂CoO₂粉末とアセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを重量比8:1:1で混合し、さらに過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約25 μmのアルミ箔上に、約180 μmの厚さに塗布成型した。さらに、約100°Cで24時間加熱真空乾燥することにより、コバルト酸リチウム正極シートを得た。このシートをポンチ

で14 mmφ (115 mg) に打抜き電池用の正極とした。

【0042】[実施例10]

<黒鉛負極の製造>MCMB黒鉛(大阪ガス製)、気相法黒鉛繊維(昭和電工(株)製: 平均繊維径0.3 μm、平均繊維長2.0 μm、2700°C熱処理品)、ポリフッ化ビニリデンの重量比8.6:0.4:1.0の混合物に過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約15 μmの銅箔上に、約250 μmの厚さに塗布成型した。さらに、約100°Cで24時間加熱真空乾燥することにより、黒鉛負極シートを得た。このシートをポンチで15 mmφ (62 mg) に打抜き電池用の負極とした。

【0043】[実施例11]

<Liイオン二次電池の製造>アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例10で製造した黒鉛負極(15 mmφ)に実施例2で調製した電解液(UA5805/LiPF₆ / DEC + EC系)を含浸させた。この黒鉛負極上に旭化成製ポリオレフィンマイクロポーラスフィルム: ハイボア(開孔率約6.5%、厚み25 μm)に実施例2で調製した電解液を含浸させたものを貼り合わせ、さらに実施例9で製造したコバルト酸リチウム正極(14 mmφ)に実施例2で調製した電解液を含浸させたものを貼り合わせ、2016コイン型缶(直径20 mm、厚み1.6 mm)に封印し、黒鉛/酸化コバルト系Liイオンコイン電池を得た。

【0044】この電池を、作動電圧2.75~4.1 V、電流0.77 mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は1.10 mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は710回であった。また、この電池を、作動電圧2.5~4.2 V、電流11 mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は10.5 mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は630回であった。

【0045】[実施例12]

<Liイオン二次電池の製造>実施例11で用いた電解液の代りに、実施例4で調製した電解液(アルミニウムオキサイドC/LiPF₆ / DEC + EC系)を用いた以外は実施例11と同様の方法で2016型黒鉛/酸化コバルト系Liイオンコイン電池を得た。この電池を、作動電圧2.75~4.1 V、電流0.77 mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は11.3 mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は780回であった。また、この電池を、作動電圧2.5~4.2 V、電流11 mAで充放電を繰返したところ、最大放電容量は10.8 mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は700回であった。

【0046】

【発明の効果】本発明の有機電解液は、電解質塩、有機溶媒、アルミニウムオキサイドを含み、高イオン伝導度でカチオン移動性が良好であり、リチウムイオン電池の電流特性やエネルギー密度を向上することができた。本発明の

(8)

特開平10-334730

13

有機電解液は熱処理された低水分で表面活性が高く、高比表面積なアルミナ系微粒子が添加されており、不純物が少なく、また他材料の不純物の吸着能力が高い為、安

14

定性に優れており、リチウムイオン電池のサイクル寿命を向上することができた。